

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-278848

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 G 45/00  
H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40

識別記号

F I  
C 0 1 G 45/00  
H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40  
C  
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-79420

(22)出願日 平成10年(1998)3月26日

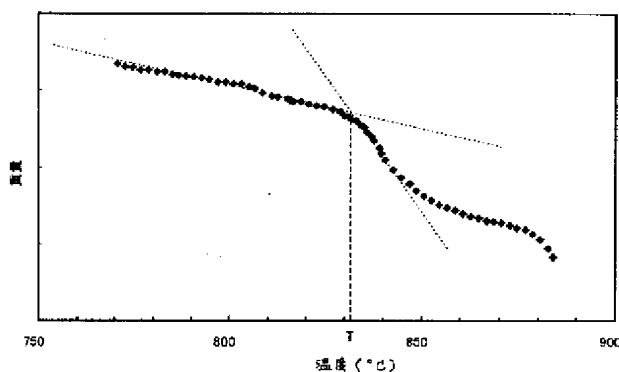
(71)出願人 000006231  
株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
(72)発明者 服部 康次  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72)発明者 山下 裕久  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 スピネル型リチウムマンガ複合酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 噴霧熱分解法に熱処理を加えた製造方法において、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、長期に渡り優れた充放電サイクル特性が得られるスピネル形リチウムマンガ複合酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 噴霧熱分解により、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.08$ ）で表わされるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を合成した後、温度 $T^\circ\text{C}$ （但し、 $T$ は $T < 865 - 2027 \times x$ で表わされ、 $x$ は前記一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ を意味する。）で熱処理する。前記一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ は、 $0 < x \leq 0.05$ であり、さらに好ましくは、 $0 < x < 0.02$ である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 噴霧熱分解法により、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.08$ ）で表わされるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を合成した後、温度 $T^\circ\text{C}$ （但し、 $T$ は $T < 865 - 2027 \times x$ で表わされ、 $x$ は前記一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ を意味する。）で熱処理することを特徴とするスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 噴霧熱分解法により合成された前記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.05$ ）で表わされることを特徴とする請求項1記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 噴霧熱分解法により合成された前記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x < 0.02$ ）で表わされることを特徴とする請求項1記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の正極活物質に用いられるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池の正極活物質として用いられるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法としては、次のような種々の方法が提案されている。

【0003】（a）炭酸リチウムと二酸化マンガンのような粉末同士を混合し、 $800^\circ\text{C}$ 程度で焼成する、固相法による方法。

【0004】（b）低融点の硝酸リチウムや水酸化リチウムを多孔質の二酸化マンガんに染み込ませて焼成する、溶融含浸法による方法。

【0005】（c）硝酸リチウムと硝酸マンガンを水に溶解させ、超音波で霧状に噴霧し熱分解させる、噴霧熱分解法による方法。

【0006】（d）硝酸リチウムと硝酸マンガンを水に溶解させ、噴霧熱分解し、さらに熱処理を行う方法。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の各製造方法においては、以下のような問題点を有していた。

【0008】（a）の固相法においては、出発原料として炭酸塩や酸化物などの粉末を使用するため、比較的高温で焼成する必要がある。このため、例えば、酸素過剰のスピネルなどの欠陥スピネルが合成されやすい。

【0009】また、各々の粉末を分子レベルで均一に混合することは不可能であり、例えば、目的とする $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のほかに、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ や $\text{LiMnO}_2$ の生成を

伴うことがある。これを防ぐために酸素濃度を調整しながら、長時間の焼成を数回繰り返す必要があった。

【0010】（b）の溶融含浸法においては、固相法の場合と比較して、 $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ の均一分散性が向上するが、出発原料として多孔質のマンガン原料を必要とする。

【0011】ところが、この多孔質のマンガン原料を得るためには粉碎処理が要求され、この粉碎処理を施すために特別に準備した粉碎装置を必要とする。しかも、粉碎過程での粉碎処理媒体や装置内壁の摩耗などにより不純物が混入して、得られる正極活物質としての複合酸化物の品質が低下したり、特別な粉碎装置がコストアップにつながるという問題があった。

【0012】また、低融点のリチウム原料の蒸発を抑えるため、低温で長時間焼成しないと得られる複合酸化物の結晶性が悪くなる。そのため、この複合酸化物を二次電池の活物質として用いた場合、二次電池の充放電サイクルを繰り返すうちに結晶構造が崩れて、二次電池の容量が低下するという問題があった。

【0013】（c）の噴霧熱分解法においては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を構成する元素をイオンレベルで均一に混合できるため、溶融含浸法と比較しても格段に均一性を増すことができる。また、溶融含浸法のような原料の粉碎工程を必要としないため、粉碎工程に起因する不純物の混入を防止できるという利点を有している。

【0014】しかしながら、この噴霧熱分解法では、脱水、乾燥及び熱分解と続く一連の操作が数秒以内の短時間で終わるため、従来の焼成処理に比較して熱履歴が極めて短く、合成した複合酸化物の結晶性が悪くなる傾向を示す。このため、この複合酸化物を二次電池の活物質として用いた場合、電池の充放電サイクルを繰り返すうちに、結晶構造が崩れて二次電池の容量が低下するという問題があった。

【0015】また、合成した複合酸化物の比表面積が数十 $\text{m}^2/\text{g}$ と非常に大きいため、この複合酸化物と接触する電解液が分解して、二次電池の充放電サイクル特性や保存特性を著しく低下させる場合があるという問題があった。

【0016】（d）の噴霧熱分解法に熱処理を加えた方法は、このような問題を解決するために提案された製造方法であり、従来より優れた特性が得られる。

【0017】しかしながら、噴霧熱分解法で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の活物質を、結晶性、粒径、比表面積等を改善するために $800^\circ\text{C}$ 以上で熱処理（アニール）すると、次のような異なる現象が見られた。すなわち、一方で活物質の充放電特性が著しく改善され、長時間の充放電サイクル試験でも殆ど劣化しない現象を見せる場合と、他方、初期の100サイクル程度では大きな変化がないが、それ以上に充放電サイク

ル回数が多くなると次第に容量が低下する現象を見せる場合があった。

【0018】そこで、本発明の目的は、噴霧熱分解法に熱処理を加えた製造方法の上記問題を解決して、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、長期に渡り優れた充放電サイクル特性が得られるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特性が著しく改善されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と、特性があまり改善されなかった前記複合酸化物とを、組成分析や熱分析などの種々の分析手法を用いて分析した。すると、特性があまり改善されなかったスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、800℃近辺の熱処理で酸素が脱離して大きな重量減少が発生していることが観察された。

【0020】このような現象について、本発明者らは、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から酸素が脱離して大きな重量減少が始まる温度（酸素脱離温度）は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の組成によってそれぞれ異なることを発見し、特性が著しく改善されるLi/Mnの組成比、酸素脱離温度、及び熱処理温度の関係を見出し、以下の発明をするに至った。

【0021】すなわち、本発明は、請求項1において、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、噴霧熱分解法により、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.08$ ）で表わされるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を合成した後、温度 $T^\circ\text{C}$ （但し、 $T$ は $T < 865 - 2027 \times x$ で表わされ、 $x$ は前記一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ を意味する。）で熱処理することを特徴とする。

【0022】また、請求項2において、噴霧熱分解法により合成された前記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.05$ ）で表わされることを特徴とする。

【0023】また、請求項3において、噴霧熱分解法により合成された前記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x < 0.02$ ）で表わされることを特徴とする。

【0024】本発明は、噴霧熱分解法により、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.08$ ）で表わされるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を、温度 $T^\circ\text{C}$ （但し、 $T$ は $T < 865 - 2027 \times x$ で表わされ、 $x$ は一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ を意味する。）で熱処理することにより、 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ から酸素が脱離するのを防止する。よって、酸素が減少した $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_{4-z}$ が合成されるのを防ぎ、高いサイクル特性を有するスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を得ることができる。

【0025】また、前記 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ の $x$ を、 $0 < x \leq 0.05$ と限定することにより、充放電容量が小さくなるのを防ぐことができる。

【0026】さらに、前記 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ の $x$ を、 $0 < x < 0.02$ と限定することにより、より高い充放電容量を得ることができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例にもとづき説明する。

【0028】（実施例）まず、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を構成するリチウムとマンガンの出発原料である硝酸リチウムと硝酸マンガンを用意した。次に、この硝酸リチウムと硝酸マンガンを、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物である、表1に示す $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0.005 \leq x \leq 0.100$ ）が得られるように、それぞれ正確に秤量分取して容器に入れた。そして、これらに水1000mlを加えて混合溶液とし、 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0.005 \leq x \leq 0.100$ ）換算で0.5mol/lの濃度になるように調整した。

【0029】次に、これら混合溶液をそれぞれ、750℃に調整した熱分解炉内へ、1200ml/時間の速度でノズルから霧状に吹き込んで熱分解させ、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の各粉末を得た。

【0030】そして、得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の各粉末をアルミナ製の匣に入れ、700～850℃の所定温度で2時間、それぞれ熱処理（アニール）して、表1に示す試料番号1～24に示す各組成のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0031】

【表1】

試料 番号	$\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ xの値	熱処理温度 (℃)	酸素脱離温度 (℃)
1	0.005	775	854
2	0.005	800	854
3	0.005	825	854
4	0.005	850	854
5	0.010	775	844
6	0.010	800	844
7	0.010	825	844
* 8	0.010	850	844
9	0.018	775	828
10	0.018	800	828
11	0.018	825	828
* 12	0.018	850	828
13	0.030	750	803
14	0.030	775	803
15	0.030	800	803
* 16	0.030	825	803
17	0.050	700	763
18	0.050	725	763
19	0.050	750	763
* 20	0.050	775	763
21	0.080	700	702
* 22	0.080	725	702
* 23	0.080	750	702
* 24	0.100	700	651

【0032】続いて、これらのスピネル型リチウムマンガ複合酸化物の粉末を、TG-DTA（熱重量－示差熱分析）測定し、酸素脱離温度を調べて、これも表1に示した。なお、この酸素脱離温度とは、図1のTG（熱重量）図の温度Tに示すような、酸素が脱離して急激な重量減少が始まる温度を意味する。また、表1の試料番号に＊印を付したものは本発明の範囲外のものである。

【0033】次に、得られたスピネル型リチウムマンガ複合酸化物の活物質を正極として二次電池を作製した。すなわち、上記活物質粉末と結着剤としてのポリ4フッ化エチレンを混練してシート状に成形し、SUSメッシュに圧着して正極とした。

【0034】その後、図2に示すように、ポリプロピレン製のセパレータ5を介して、上記正極3と負極4としてのリチウム金属を、正極3のSUSメッシュ側が外側になるように重ね、正極3を下にしてステンレス製の正極缶1内に収容し、セパレータ5に電解液を染み込ませた。なお、電解液としては、プロピレンカーボネートと1,1-ジメトキシエタンの混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させたものを用いた。そして、正極缶1の口を、絶縁パッキング6を介してステンレス製の負極板2で封止し、リチウム二次電池を完成させた。

【0035】そして、こうして得られたリチウム二次電池に対し、充放電電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの条件を1サイクルとして、充放電試験を行った。

【0036】この結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

試料 番号	充放電容量 (mAh/g)		
	初期	100サイクル後	500サイクル後
1	135	131	124
2	135	133	128
3	134	132	128
4	130	128	123
5	132	129	126
6	133	131	127
7	131	129	123
* 8	127	124	109
9	129	127	123
10	130	127	124
11	129	126	124
* 12	126	123	111
13	124	122	118
14	126	124	121
15	126	123	117
* 16	123	119	106
17	121	118	116
18	122	119	116
19	121	117	115
* 20	120	117	107
21	115	113	111
* 22	114	111	98
* 23	114	110	93
* 24	107	102	86

【0038】表1及び表2からわかるように、噴霧熱分解法により、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 0.08$ ）で表わされるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を合成した後、温度T℃（但し、 $T$ は $T < 865 - 2027 \times x$ で表わされ、 $x$ は一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ 中の $x$ を意味する。）で熱処理（アニール）することにより、酸素の放出を防ぎ、優れたサイクル特性を有するスピネル型リチウムマンガ複合酸化物の活物質を合成できる。

【0039】確かに、試料番号8、12、16、20、及び22～24に示すように、熱処理温度が酸素脱離温度より高い場合、充放電容量は100サイクル後でも初期値に対しあまり大きな差は見られない。しかしながら、500サイクル後になると、酸素脱離温度より低い温度で熱処理したものに比べて、充放電容量が大きく低下している。よって、熱処理温度は酸素脱離温度を超えないことが必要である。

【0040】また、本発明が、LiによるMnサイトの置換量 $x$ の範囲を $0 < x \leq 0.05$ とした理由は、LiによるMnサイトの置換が全くない場合は、ヤーンテラー効果によってサイクル特性の劣化が起り、また、置換量 $x$ が0.05を超えると初期容量が低下するためである。

【0041】さらに、LiによるMnサイトの置換量

$x$ の範囲を $0 < x < 0.02$ とした理由は、試料番号1～7、及び試料番号9～11に示すように、LiによるMnサイトの置換量 $x$ を0.02未満とすることで、より高い充放電容量を得ることができるからである。

【0042】したがって、一般式： $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ におけるLiによるマンガンサイトの置換量 $x$ は、 $0 < x \leq 0.05$ の範囲とすることが好ましく、さらに、 $0 < x < 0.02$ の範囲とすることがより好ましい。

【0043】なお、熱処理温度を求める式： $T < 865 - 2027 \times x$ は次のようにして設定した。すなわち、LiによるMnの置換量 $x$ の係数(2027)は、図3に示した、置換量 $x$ の各組成(組成A～D)における酸素脱離温度( $T_A \sim T_D$ )をもとに、図4のように、酸素脱離温度と置換量 $x$ の各組成の関係をプロットして結び、その線の傾きから求めた。また、その線と置換量ゼロの組成の接点から基準値(865)を求めた。

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、優れたサイ

10

20

れ、さらに500サイクル以上の優れた充放電サイクル特性を有するスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を得ることができる。

【0045】したがって、このスピネル型リチウムマンガン複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 典型的なTG図の一例である、

【図2】 リチウム二次電池の一例を示す断面図である。

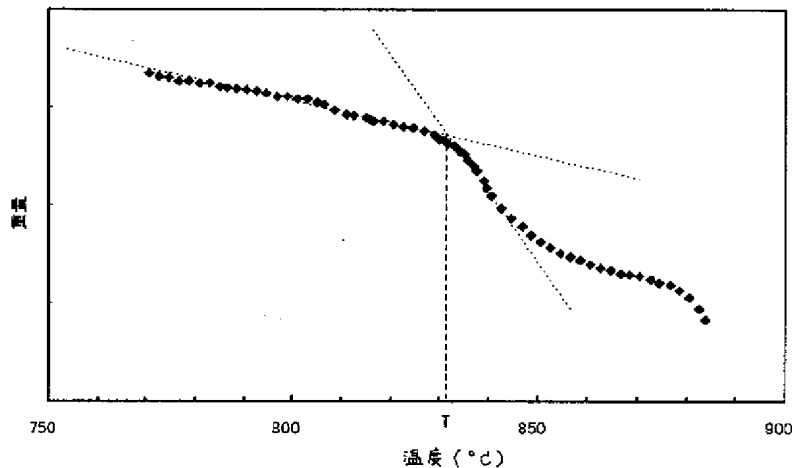
【図3】 置換量の異なる組成物のTG(熱重量)図の一例である。

【図4】 置換量の異なる組成と酸素脱離温度の関係を示すグラフの一例である。

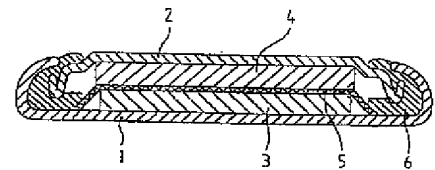
【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 負極板
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 絶縁パッキング

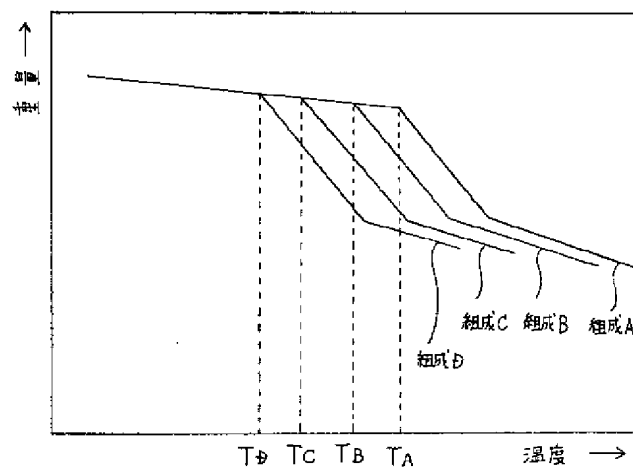
【図1】



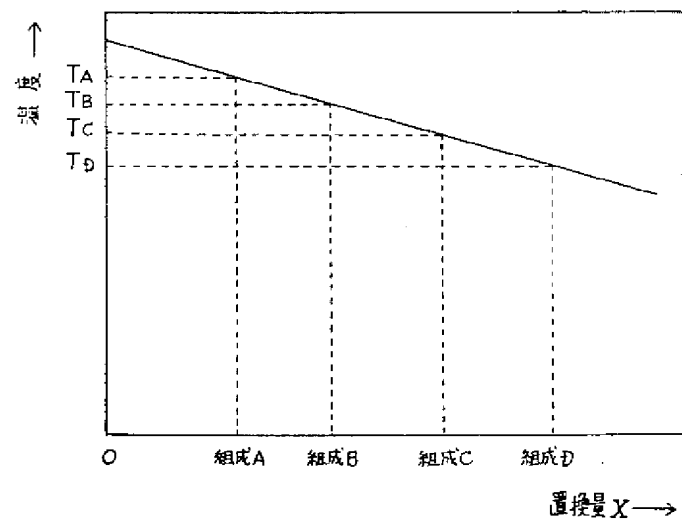
【図2】



【図3】



【図4】



**PAT-NO:** JP411278848A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11278848 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF SPINEL TYPE  
LITHIUM MANGANESE MULTIPLE  
OXIDE  
**PUBN-DATE:** October 12, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HATTORI, KOJI	N/A
YAMASHITA, HIROHISA	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
MURATA MFG CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP10079420  
**APPL-DATE:** March 26, 1998

**INT-CL (IPC):** C01G045/00 , H01M004/02 ,  
H01M004/58 , H01M010/40

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of a spinel-type lithium manganese multiple oxide by a spray pyrolysis method with addition of heat treatment so that excellent characteristics in cycles of charging and discharging can be obtd. for a long period of time when the obtd. product

is used as a positive electrode active material of a lithium secondary cell.

SOLUTION: After a spinel-type lithium manganese multiple oxide expressed by the formula of  $\text{Li(Mn}$

COPYRIGHT: (C)1999,JPO